



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة بابل _ كلية العلوم
قسم الكيمياء

مشروع بحث التخرج
دراسة امتزاز صبغة المثل البرتقالي على سطح اوكسيد الكوبلت النانوي

للطالبة

بنين سامر عبيس عبد

بكلوريوس علوم كيمياء

العام الدراسي 2023_2024

بإشراف

أ.د.ندى يحيى فيروز

2024 ميلادي

1445 هجري



Ministry of Higher education and scientific research

Babylon university _ collage of science

Chemistry Department

Project of Research
Study of adsorption of methyl orange dye on the surface of cobalt oxide nanoparticles

دراسة امتزاز صبغة المثيل البرتقالي على سطح أكسيد الكوبلت النانوي

By student

Banen Samir obys Abid

B Sc Chemistry

Scholar year 2023_2024

Supervised by

Prof Dr Nada Yahya Fairouz

1445 Hijri

2024Gregorian

إقرار السيد المشرف

أقرار المشرف

أشهد بأن موضوع البحث الموسوم والمنجز من قبل
الطالب قد اجري تحت اشرافنا في قسم الكيمياء كلية العلوم جامعة بابل كمتطلب جزئي
لنيل شهادة البكلوريوس في علوم الكيمياء وذلك لفترة من 2023/ 10 /1 ولغاية 2024/ 4/ 1

التوقيع:

الاسم الثلاثي للسيد المشرف :

اللقب العلمي :

التاريخ :

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

(قالو سبحانك لا علم لنا الا ما علمتنا انك انت العليم الحكيم)

صدق الله العلي العظيم

سورة البقرة الآية 32

الإهداء

الى مقدم السفراء وسيد الكائناتنبينا محمد (ص)

اليك ايها العلم النور والغائب المستور.....الأمام (المهدي) (عج)

الى النور الذي ينير لي درب النجاح والدي الحبيب

الى منبع الحنان الدافي ونعمة ربي الغاليةوالدتي الحبيبة

الى من قيل فيهم: (سَنَشُدُّ عَضُدَكَ بِأَخِيكَ).....أخي

الى كل من ساعدني وساندني زملائي

شكر وتقدير

أقدم بأسمى آيات الشكر والامتنان والتقدير والمحبة الى مشرفتي الدكتورة ندى يحيى فيروز لما بذلته في إخراج البحث بالشكل الامثل

واشكر كذلك كل من رئاسة قسم الكيمياء وعمادة كلية العلوم الذين مهدوا لنا طريق العلم والمعرفة

الى جميع أساتذتي الأفاضل

فهرس المحتويات

الصفحة	الموضوع	التسلسل
	الآية	1
	اقرار المشرف	2
	الاهداء	3
	شكر وتقدير	4
	فهرس المحتويات	5
	قائمة الاشكال	6
	الخلاصه باللغة العربية	7
	الخلاصه باللغة الانكليزية	8
14-1	الفصل الاول المقدمة	9
1	1-1- تاريخ النانو	10
2	1-2- تقنية النانو	11
3	1-3- تصنيف المواد النانوية	12
4	1-4- مركبات النانو	13
5	1-5- طرائق تحضير المواد النانوية	14
6	1-6- أوكسيد الكوبلت النانوي	15
7	1-7- الأصباغ	16

8	1-7-1-صبغة المثيل البرتقالي	17
9-8	1-8-1-الامتزاز وانواع الامتزاز	18
10	1-8-1-الامتزاز الفيزيائي	19
11-10	1-2-8-1-الامتزاز الكيميائي	20
12	مقارنة بين عمليتي الامتزاز الفيزيائي والكيميائي	21
13	1-9-1-العوامل لمؤثرة في عملية الامتزاز	22
13	1-9-1-المساحة السطحية للمادة المازة	23
13	1-2-9-1-قيمة الأس الهيدروجيني	24
14-13	1-3-9-1-تأثير درجة الحرارة	25
14	1-4-9-1-تركيز المادة الممتزة	26
14	الهدف من البحث	27
	الفصل الثاني الجزء العملي	28
15	1-2-1-لاجهزة	29
15	2-2-المواد الكيميائية المستعملة	30
16	2-3-تحضير اوكسيد الكوبلت النانوي	31
17	2-4-تحضير المحاليل القياسية	32
17	2-5-تحديد منحني المعايرة	33

18	6-2-تأثير وزن العامل المساعد (او كسيد الكوبلت) في الامتزاز	34
19	7-2-دراسة تأثير درجات الحرارة المختلفة على عملية الامتزاز	35
	الفصل الثالث النتائج والمناقشة	36
21-20	3-1-دراسة تأثير وزن او كسيد الكوبلت في عملية الامتزاز	37
23-22	3-2-دراسة تأثير درجات الحرارة المختلفة على عملية الامتزاز	38
24-23	3-3-اطياف الاشعة تحت الحمراء	39
	المصادر	40

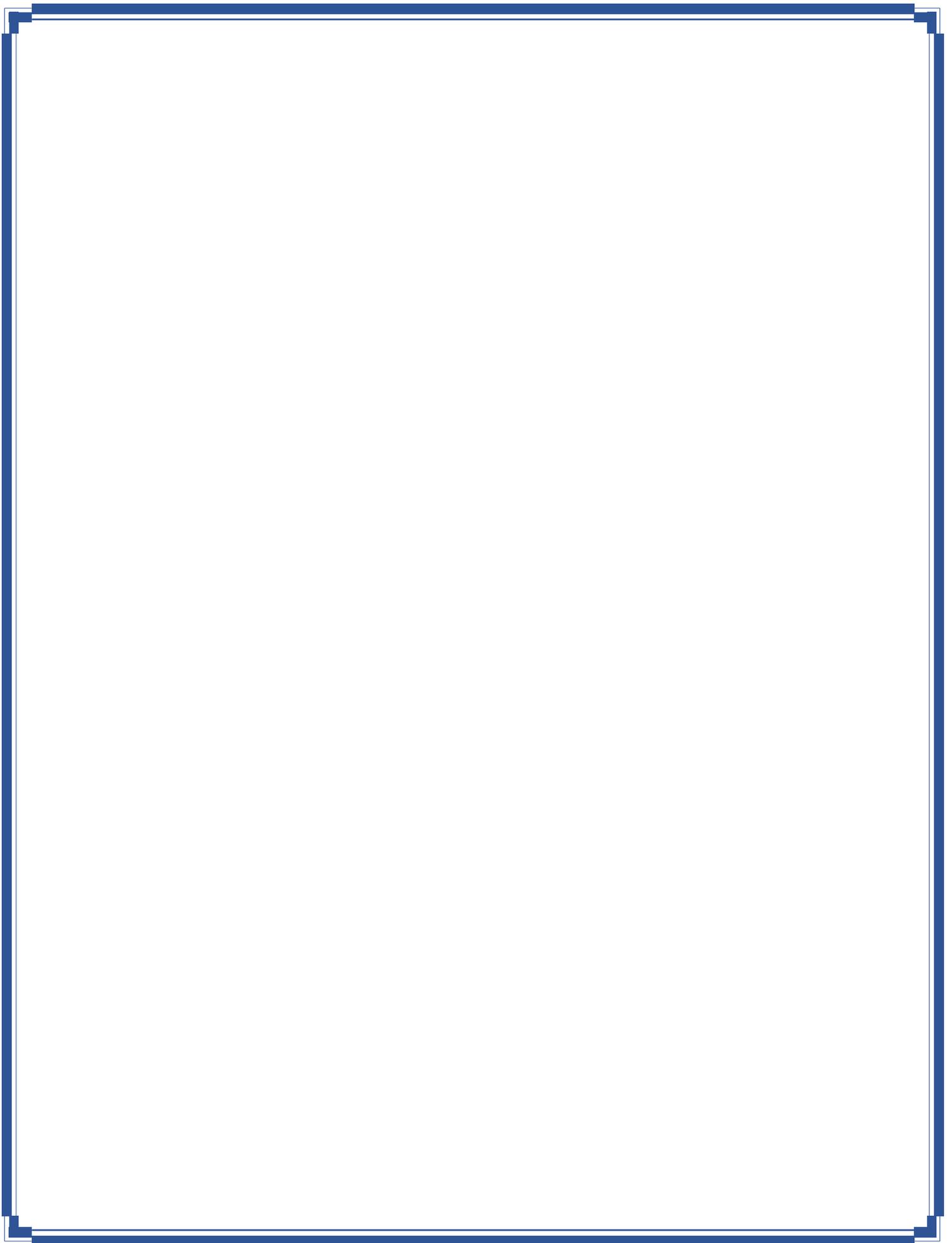
قائمة الاشكال

الصفحة	عنوان الشكل	التسلسل
3	تصنيف المواد النانوية بالأعتماد على أبعادها	(1-1)
5	طريقتي تحضير المواد النانوية	(2-1)
6	شكل البنية البلورية لأوكسيد الكوبلت النانوي	(3-1)
8	الصيغة التركيبية لصبغة المثل البرتقالي	(4-1)
9	يوضح السطح الماز (Adsorbent) والمادة الممتزة (Adsorbate)	(5-1)
10	يوضح عملية الامتزاز الفيزيائي	(6-1)
11	يوضح عملية الامتزاز الكيميائي	(7-1)
14	يوضح تحول الامتزاز من الفيزيائي الى الكيميائي عند ارتفاع درجات الحرارة	(8-1)

16	طيف FTIR للأوكسيد الكوبلت	(1-2)
17	يوضح التراكيز المختلفة من الصبغة	(2-2)
18	يوضح منحنى المعايرة بين الامتصاصية والتركيز لصبغة المثل البرتقالي	(3-2)
19	جهاز الحمام المائي المزود بهزاز	(4-2)
21	الرسم البياني للتجربة تأثير وزن اوكسيد الكوبلت على عملية الامتزاز	(1-3)
23	الرسم البياني لتجربة دراسة تأثير درجات الحرارة المختلفة على عملية الامتزاز	(2-3)
24	طيف FTIR للأوكسيد الكوبلت	(3-3)

قائمة الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	التسلسل
12	مقارنة بين عمليتي الامتزاز الفيزيائي والكيميائي	(1-1)
20	نتائج التجربة الاولى	(1-3)
22	نتائج الامتصاصية التجربة الثانية تأثير درجات الحرارة المختلفة على عملية الامتزاز	(2-3)



الخلاصة

دراسة امتزاز صبغة المثل البرتقالي على سطح أكسيد الكوبلت النانوي تهدف الى فهم كيفية تفاعل الصبغات العضوية مع النانو مواد . يتم ذلك عادةً من خلال تحليل الامتزاز السطحي وتأثيره على خصائص الصبغة والنانومادة . تعتبر مهمة (دراسة امتزاز صبغة المثل البرتقالي على سطح أكسيد الكوبلت النانوي) في مجال الكيمياء وعلوم النانو. يهدف البحث في هذا المجال الى فهم كيفية تفاعل الجزيئات على السطوح النانوية وتأثير ذلك على خواصها . قد يركز البحث على مجموعة من النقاط مثل :

- 1-دراسة آليات الامتزاز : كيفية تفاعل الجزيئات مع سطح أكسيد الكوبلت النانوي, وكيفية ارتباطها به.
 - 2-تأثير الامتزاز على الخصائص : كيف يؤثر امتزاز صبغة المثل البرتقالي على خصائص سطح أكسيد الكوبلت النانوي مثل الكفاءة الضوئية أو النشاط الكهروكيميائي .
 - 3-تطبيقات البحث : كيف يمكن استخدام هذه الدراسة في مجالات مثل تطبيقات الحساسات أو الطاقة المتجددة.
- يمكن ان تقدم هذه الدراسة رؤى قيمة حول كيفية تحسين أداء أكسيد الكوبلت النانوي كمادة تستخدم في مجالات متعددة . يهتم هذا البحث في مجالات مثل الكيمياء النانوية وتطبيقات الطاقة والحساسات . تعتمد الدراسة على تقنيات التحليل السطحي والكيمياء التجريبية لفهم التفاعلات والتأثيرات المترتبة عنها.

Abstract:

Study of the adsorption of methyl orange dye on the surface of cobalt oxide nanoparticles aims to understand how organic dyes interact with nanomaterials.

This is usually done by analyzing surface miscibility and its effect on the properties of the dye and nanomaterial. It is considered important (studying the adsorption of methyl orange dye on the surface of nano cobalt oxide) in the field of chemistry and nanoscience.

Research in this field aims to understand how molecules interact on nanoscale surfaces and the impact of this on their properties. The research may focus on a number of points such as:

- 1-Study of adsorption mechanisms: how molecules interact with the surface of nano cobalt oxide, and how they bind to it.

- 2- Effect of adsorption on properties: How does the adsorption of methyl orange dye affect the surface properties of nano cobalt oxide such as optical efficiency or electrochemical activity

- 3-Research applications : How can this study be used in areas such as sensor applications or renewable energy

This study can provide valuable insights into how to improve the performance of nanocobalt oxide as a material used in multiple fields

. and sensors , energy applications,This research is of interest in areas such as nano chemistry

The study relies on surface analysis techniques and experimental chemistry to understand the interactions and their effects

الفصل الأول

المقدمة

INTRODUCTION

1-1- تاريخ النانو Nano History

شهد التاريخ البشري منذ الاف السنين تطورات عملية مستمرة في هذه التقنية حيث استخدمت الصلب و المطاط لقدرتها على تحسين خصائص المواد المصنوع منها تتميز هذه التقنية عن غيرها من التقنيات بأنها لا تعتمد على الخواص الفردية للجزيئات وأن لحجم الجزيئات دوراً مهماً وفعالاً في تغيير خصائص المادة , اول من اشار الى فكرة تقنية النانو هو العالم الفيزيائي الامريكى ريتشارد فينمان Richard Feynman في محاضراته التي القاها في مؤتمر اقامته الجمعية الامريكية للفيزياء عام 1959 حيث اعطى تصوراً ينبئ عن امكانية تغيير خواص اي مادة وذلك عن طريق اعادة ترتيب ذراتها و الحصول على خواص جديدة تختلف تماماً عن خواصها الاصلية قبل اعادة هيكلتها ولكن آراءه لم تلق في حينه الترحيب المنتظر حيث وصف منهجها بأنه مجرد خيال علمي يتفوق فيه الجانب النظري على الواقع العملي .⁽¹⁾

وفي عام 1974 اطلق مصطلح النانو على هذا العلم من قبل العالم الياباني Taniguchi فقد قال ان تقنية النانو تركز على عمليات فصل واندماج وإعادة تشكيل المواد بواسطة ذرة واحدة او جزيئة .⁽²⁾ وفي عام 1975 اعلن احد العلماء في مؤتمر Asilomar عن توصله الى طريقة تمكنه من التلاعب بجينات الحامض النووي للنباتات و الحيوان ونقلها من فصيلة الى اخرى لتخليق كائنات جديدة تتمتع بتركيبه جينية متميزه وقد أثار إعلان هذه النتائج جدلاً كبيراً وانتقادات عنيفة مما ادى الى النظر الى تقنية النانو بعين الحذر.⁽³⁾ وفي عام 1986 وضع عالم الرياضيات الامريكى Drexler الفكرة الأساسية لهذا العلم في مقالته "محركات التكوين".⁽⁴⁾

وفي عام 1991 تم اكتشاف ظاهرة فيزيائية جديدة لأول مرة ذات مقاومة أعلى من مقاومة الفولاذ تدعى (أنابيب النانو) وهي عبارة عن أنابيب كاربونية أسطوانية الشكل دقيقة جداً لدرجة النانو تمتاز بخصائص الكترونية و ميكانيكية وتركيبية وحرارية عالية مما يجعلها أخف من الألمنيوم واقل من الفولاذ بخمسة أضعاف .

وفي عام 2000 تم اكتشاف وتصنيع عائلة من حبيبات السيلكون ذات قطر 1 نانومتر وتتكون من 29 ذرة سيلكون حيث أن لهذه الحبيبات خصائص مميزة عند تعرضها للضوء حيث تعطي ألواناً مختلفة تتراوح بين

الأزرق والأحمر والأخضر. في حين تم معرفة إسرار هذه التقنية و التحكم بالمواد النانوية في عام 2003
اما في عام 2004 فقد بدأت مرحلة التطبيقات الصناعية لهذه التقنية حيث استخدمت المواد النانوية في
صناعة المطاط الماليزي وكانت النتائج مذهلة. (2, 5)

2-1-تقنية النانو Nano Technology

من بين أحدث التقنيات هي تقنية النانو نظراً للتطورات السريعة التي حدثت في هذه التقنية ودخولها في
الدراسات الكيميائية والفيزيائية والبايولوجية فهي لم تعد مجرد خيال علمي يتفوق فيها الجانب النظري على
الواقع العملي بل أصبحت حقيقة واقعية تحظى باهتمام العديد من دول العالم المتقدمة , وتسمى أيضاً بتقنية
الجزئيات المتناهية في الصغر , حيث تعتمد هذه التقنية على حجم الذرات حيث كلما اقترب حجم الذرة الى
مقياس النانو سوف يغير من خصائصها الفيزيائية والكيميائية فعلى سبيل المثال الذهب هو عنصر خامل
ولكن عندما تكون ذرارة بمقياس النانو سيكون عنصراً فعالاً وعلى هذا الاساس يمكن تعريف تقنية النانو
بأنها التطبيق العملي الذي يتولى إنتاج الأشياء عبر تجميعها من مكوناتها الأساسية مثل : الذرة او الجزيء
وذلك من خلال التحكم التام و الدقيق في الجزيئات الداخلة في التفاعل و توجيهها لإنتاج مادة معينة مادامت
كل المواد مكونة من ذرات متراصة على وفق تركيب معين فأننا نستطيع أن نأخذ أي ذرة و نرصفها إلى
جانب الأخرى بطريقة مختلفة عما كانت عليها في الأصل , وتكمن صعوبة تقنية النانوية في مدى إمكانية
السيطرة على الذرات بعد تجزئة المواد المتكونة منها. (6)

وتنسب تسمية تقنية النانو الى النانومتر لأنه أدق وحدة قياس مترية يبلغ طوله 10^{-9} متر حيث أن (1nm)
يعادل عشرة ذرات هيدروجين التي تكون قطرها (0.1nm) وأن حجم النانو أصغر بحوالي 80,000 مرة
من قطر شعرة رأس الإنسان . وأن كلمة النانو هي كلمة يونانية مشتقة من (نانوس) والتي تعني (القزم)
(7) لذا و يمكن وصف تقنية النانو بأنها تلك التقنية التي لها القدرة على التحكم المباشر في المواد العضوية
واللاعضوية التي تقل أبعادها عن 100 نانو متر وذلك بتصنيعها و مراقبتها و قياسها ودراسة خصائصها

3-1- تصنيف المواد النانوية Classification of Nanomaterials

a- المواد النانوية صفرية الابعاد Zero_ dimension of nanomaterial

هي المواد التي تكون جميع أبعادها (X,Y,Z) ضمن نطاق النانو (1-100nm) وكما موضح بالشكل (1-1). ويشمل هذا النوع من المواد الجسيمات النانوية و النقاط الكمية

b- المواد النانوية أحادية الأبعاد One_ dimension of nanomaterial

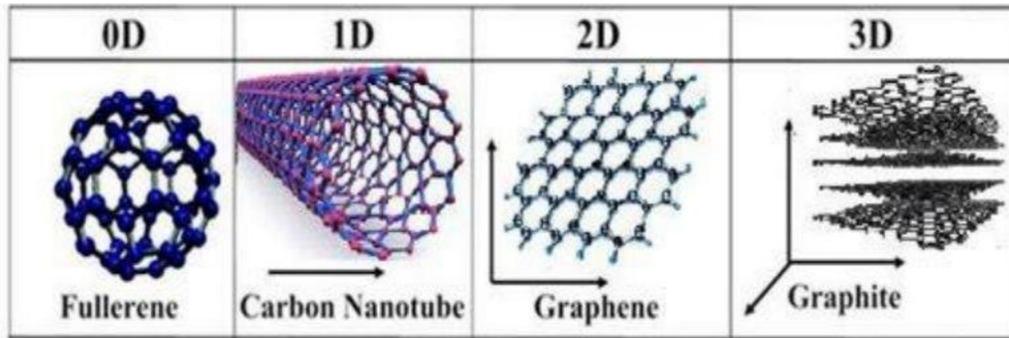
وهي المواد التي يكون اثنين من أبعادها بمقياس النانو بينما البعد الاخر يتجاوز نطاق النانو (اكبر من 100 نانومتر) كما موضح بالشكل (1-1) ومن الأمثلة على هذا النوع القضبان النانوية والأسلاك النانوية والأنابيب النانوية

c- المواد النانوية ثنائية الأبعاد Tow-dimension of nanomaterial

هذا النوع من المواد النانوية يكون احد أبعادها فقط بمقياس النانو كما موضح بالشكل (1-1) مثال على هذا النوع من المواد الأغشية النانوية و الطبقات النانوية

d- المواد النانوية ثلاثية الأبعاد Three-dimension of nanomaterial تعرف ايضاً باسم المواد

النانوية كبيرة الحجم . وتشمل جميع المواد التي أبعادها خارج نطاق النانو (اكبر من 100 نانومتر) وكما موضح بالشكل (1-1) . ان سبب أدرجها ضمن المواد النانوية بسبب امتلاكها تركيب بلوري نانوي او تركيب البلورة النانوية يحوي مميزات عند نطاق النانو مثل حزم من القضبان او الاسلاك النانوية (8)



الشكل (1-1) تصنيف المواد النانوية بالاعتماد على أبعادها

1-4- مركبات النانو Nano Compounds

مفهوم تقنية النانو يعتمد على حجم الجسيمات التي يقل حجمها عن (100nm) والتي من خلالها تبدي المواد سلوكاً وخصائص جديدة لأن الجسيمات بالمقياس النانوي تتفاعل بطريقة تختلف عما هي عليه في حجمها الطبيعي , ويمكن تعريف المركبات النانوية : عبارة عن اتحاد مادتين أو أكثر تكون ضمن المقياس الميكروسكوبي التي تكون في أطوال الجزيئة ضمن حدود (1-100nm) .⁽⁶⁾

إن التركيز الكيميائي والفيزيائي للمواد الخام المستعملة في التصنيع بحجم النانو يلعب دوراً مهماً في خصائص المواد النانوية الناتجة . ومواد مركبات النانو تمتاز بأنها تبدي تحسناً كبيراً في خصائصها الحرارية و البصرية والضوئية و الكهربائية و الميكانيكية و التوصيلية . المواد النانوية تتركب عادة من مجموعة من الحبيبات تحتوي على عدد من الذرات التي يمكن ملاحظتها من خلال الميكروسكوب ويتراوح حجمها (1-100nm) .^(7, 10)

و بسبب خصائصها الفريدة التي تمتلكها هذه المركبات فإنها تدخل في العديد من التطبيقات من أهمها الطبية بسبب قدرتها على الدخول إلى جسم الإنسان ورصد مواقع المرض كاستخدام جسيمات الذهب النانوية كمادة لتدمير الخلايا السرطانية من خلال التصاق هذه الجسيمات بالخلايا المصابة من دون الخلايا الطبيعية , كما تدخل أيضاً هذه المركبات في حل مشكلات تلوث المياه و التربة من خلال عدة تقنيات .

1- المتحسسات النانوية : وهي عبارة عن مواد نانوية تقوم بالكشف على الكميات الضئيلة جداً من المواد الملوثة العضوية و اللاعضوية

2- أغشية مرشحات النانو ومنها الزيولات المصنوع بمقياس النانو وهذه التقنية يعتمد عليها في إزالة المواد الملوثة العضوية الدقيقة والتي يصعب إزالتها من المياه المالحة بالطرق التقليدية

3- المحفزات النانوية هي عبارة عن جسيمات نانوية مغناطيسية تعمل خفض مستوى الملوثات و إزالة الاملاح والمعادن الثقيلة وكذلك الزرنيخ من المياه .⁽¹¹⁾

5-1 طرائق تحضير المواد النانوية : Methods for preparing nanomaterials

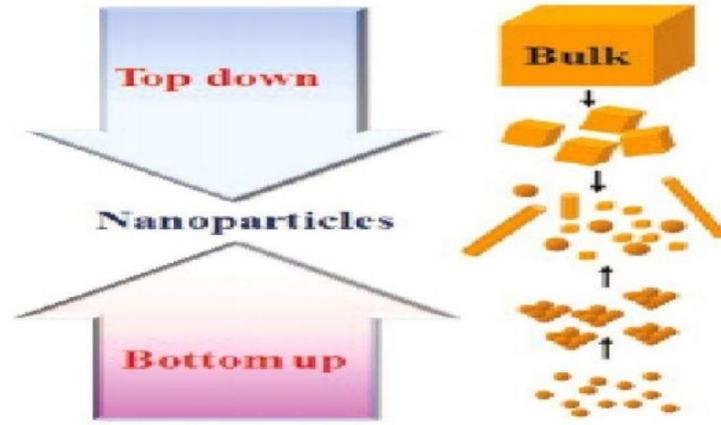
هناك العديد من الطرائق الفيزيائية و الكيميائية المتنوعة لتحضير المواد النانوية وبدرجات مختلفة من حيث التكلفة وسرعة التحضير وجودة المنتج وصنفت هذه الطرائق الى صنفين رئيسيين هما (9):

1-5-1 طريقة اعلى – ادنى : Top _Down

هذه الطريقة تبدأ تبدأ بحجم محسوس من المادة التي يراد دراستها , حيث تجزأ المادة الأولية شيئاً فشيئاً حتى الوصول الى المقياس النانوي كما موضح بالشكل (1-2) . ان التقنيات المستخدمة للحصول على المواد النانوية بهذه الطريقة هي طريقة القطع و الطحن و التآكل الضوئي علما بأن اصغر حجم امكن الوصول اليه يقارب 100 نانومتر والجهود لازالت مستمرة للحصول على احجام اصغر من ذلك . (12)

2-5-1 طريقة ادنى – اعلى : Down _ Top

تعتمد هذه الطريقة على تجميع مكونات صغيرة تكون أبعادها جزيئية او ذرية حتى تصل الى المقياس النانوي لتشكل أنظمة على هيئة تجمعات صغيرة في مجموعة اكثر تعقيدا وتنظيما وكما موضح بالشكل (1-2) . عند مقارنة هذه الطريقة بالطرائق الأخرى فأنها تمتاز بأنخفاض التكلفة وغالبا ماتكون الطريقة المتبعة للتحضير كيميائية مثل المعالجة الحرارية المائية Hydrothermal method وكذلك الترسيب بالبخار الكيميائي Chemical Vapor Deposition وغيرها . (8)



الشكل (1-2) يوضح طريقتي تحضير المواد النانوية . (13)

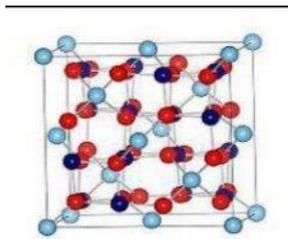
6-1 أوكسيد الكوبالت النانوي Cobalt oxide nanoparticles

تعتبر أكاسيد الكوبالت النانوية من الأكاسيد المهمة للبحث العلمي وذلك لتأثيرها المحتمل في التطبيقات التكنولوجية المختلفة مثل أجهزة تخزين المعلومات , المجالات المغناطيسية , تخزين البيانات وأجهزة الاستشعار (14).

في الوقت الحاضر, يتم التعامل مع جسيمات الكوبالت النانوية عادة كجسيمات نانوية أكثر من العوامل المضادة للبكتريا حيث ركزت بحوث قليلة فقط على التحقيق في الأنشطة المضادة للبكتريا ذات الصلة بأوكسيد الكوبالت النانوي (15).

ومع ذلك , على غرار الجسيمات النانوية الأخرى , فإنها تحتوي على نسبة عالية من مساحة السطح الى الحجم , مما يعزز تفاعلها الكيميائي ويجعل استخدامها ممكنا في الطب الحيوي كعوامل مضادة للبكتريا (16, 17). يتكون أوكسيد الكوبالت النانوي في هيكل الإسبنيل (Spinel) الطبيعي المكعب الذي يحتوي على أيونات الكوبالت في حالتين مختلفتين للأكسدة Co^{+2} و Co^{+3} توجد هذه في المواقع رباعي السطوح وثمانى السطوح , على التوالي كما في الشكل (3-1) .

في صورة مبسطة قسمت المدارات الخمس الذرية المنحلة في اوربتالات (d) الى مجموعتين , مما أدى الى وجود ثلاث إلكترونات مفردة في Co^{+2} , في حين تم ازدواج جميع الإلكترونات في Co^{+3} . ونتيجة لذلك فإن أيونات Co^{+3} دايا مغناطيسية , بينما تحمل أيونات Co^{+2} صفة بارا مغناطيسية . من الناحية التجريبية أوكسيد الكوبالت النانوي هو شبة موصل مغناطيسي في درجة حرارة الغرفة . تصيح مضادة للمغناطيسية في بعض الحالات اذ تكون مضادة للمغناطيسية بشكل أساسي بسبب ازدواج ضيف بيايونات Co^{+2} المجاورة . يمتلك أوكسيد الكوبالت النانوي فجوة نطاق تبلغ حوالي 1.6 eV (18, 19).



الشكل (3-1) يمثل شكل البنية البلورية لأوكسيد الكوبالت النانوي

7-1 الأصباغ Dyes

هي مواد كيميائية عضوية⁽²⁰⁾ قادرة على امتصاص وعكس الضوء بأطوال موجية انتقائية ضمن المجال المرئي للطيف الكهرومغناطيسي . أو هي مركبات قادرة على الارتباط مع الألياف المراد صباغتها مانحة لها اللون ويكتسب المركب الكيميائي اللون عندما يمتلك القدرة على امتصاص حزمة ما من الطيف المرئي ويعكس الباقي . بدأ تحضير الأصباغ الصناعية عام 1856 عندما قام الأنكليزي W.H.Perkin في محاولة لتحضير ال Quinine حيث حصل على مادة زرقاء اللون ذات خصائص صبغية جيدة⁽²¹⁾

وكما كان لأكتشاف Kekule التركيب الجزيئي للبنزين عام 1865 الأثر الكبير في تطور الأصباغ , و الى بداية القرن العشرين فقد حلت الأصباغ الصناعية المحضرة محل الأصباغ الطبيعية⁽²²⁾ . تتكون بنية الأصباغ من حامل اللون (الكروموفور) , ومهمته امتصاص الحزمة الضوئية , ومن أهم الكروموفورات مجاميع : النترو, النتروزو, الأزو , الكربونيل ومساعد اللون (الأوكسو كروم) , ومهمته إزاحة الموجة الضوئية الممتصة الى أمواج أطول مما يؤدي لزيادة تثبيت الصبغة على الألياف عبر تفاعل كيميائي معها , ومن أهم الأوكسوكرومات : مجاميع الأمينو , الهيدروكسيل , الكربوكسيل .

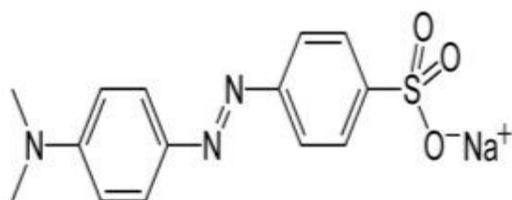
ان الكثير من الأصباغ تكون صعبة التفكك بسبب تركيبها المعقد ومصادر إنتاجها سامة , ومسرطنة, فضلاً عن ذلك تم صنع العديد من الأصباغ في السابق من مواد مسرطنة معروفة مثل البنزيدين⁽²³⁾

وهناك الكثير من الأصباغ المختلفة مثل الأصباغ الحامضية , القاعدية, المنتشرة وتعد أصباغ الأزو اكبر مجموعة ضمن المواد الملونة العضوية المحضرة صناعياً لها القدرة على أضفاء ألوانة الى الألياف وتحتوي على مجموعة الأزو ($_N=N_$) (إذ ترتبط ذرات النيتروجين بذرات كاربون ذات تهجين sp^2 وترتبط ذرة كاربون واحدة على الأقل بحلقة (البنزين عادة او مشتقات النفتالين) او متعددة الحلقات مثل pyrazolone^(24, 25) .

تم اختيار صبغات الميثيل الأحمر والبرتقالي والبلورة البنفسجية في الدراسة الحالية لكونها محتوية على ذرات مختلفة النتروجين والأوكسجين والحلقات الاروماتية لكونها تحتوي على عدة روابط (اواصر باي) والتي يمكن ان تكون بمثابة مواقع نشطة لعملية الامتزاز فضلاً عن كونها ذات أوزان جزيئية عالية نوعاً ما^(26, 27) .

1-7-1 صبغة الميثيل البرتقالي Methyl orange

تعد ايضاً من أصباغ الأزو العضوية الحامضية المسرطنة ذات السمية المؤثرة في الجينات وتكون على هيئة مسحوق برتقالي اللون ومدى PH له (3-4.4) يظهر الميثيل البرتقالي اللون الأحمر في الوسط الحامضي واللون الأصفر في الوسط القاعدي . قابل للذوبان في الماء قليلاً , اكثر قابلية للذوبان في الماء الساخن وعملها غير قابل للذوبان في الإيثانول وتطبيقاتها كثيرة منها :
مانع للتآكل , طلاء زجاجي, الدهانات , قياس الحمض النووي , ⁽²⁸⁾ يبين الشكل (1-4) التركيب الكيميائي للصبغة



الشكل (1-4) الصيغة التركيبية لصبغة الميثيل البرتقالي

8-1 الأمتزاز وأنواع الأمتزاز Adsorption and Types of Adsorption

يُعرف الأمتزاز بشكل عام على أنه ظاهرة تجمع مادة في شكل أيونات أو جزيئات أو ذرات على سطح مادة أخرى ⁽²⁹⁾ يسمى السطح الذي تحدث فيه عملية الأمتزاز بالسطح الماز (Adsorbent) والمادة التي يتم امتزازها بالمادة الممتزة (Adsorbate) , الشكل (1-5) يوضح السطح الماز والمادة الممتزة ⁽³⁰⁾



الشكل (5-1): يوضح السطح الماز (Adsorbent) والمادة الممتزة (Adsorbate)

تنشأ عملية الأمتزاز نتيجة لظهور حالة عدم تشبع أو عدم توازن للقوى الجزيئية للأسطح الصلبة والسائلة (31), تُعرف عملية التشبع بإسم عملية الأمتزاز , ويعد الأمتزاز من التقنيات المهمة والأكثر استخداما التي تستخدم لإزالة الملوثات من محاليلها المائية لكفاءة عالية في هذا المجال وبساطة التكنولوجيا المستخدمة لهذا الغرض مقارنة مع الطرائق الأخرى , فضلاً عن كلفته الاقتصادية القليلة (32).

وإن عملية الأمتزاز عادة يصاحبها انخفاضاً في الطاقة كس (الطاقة الحرة) (ΔG) للسطح الماز الذي يحدث عليه الأمتزاز . وبالتالي , فإن الأمتزاز عملية تلقائية يرافقها إنخفاض في الإنتروبي (ΔS) , وهذا لأن الجزيئات التي تعاني امتزاز تصبح مقيدة بسبب ارتباطها بالسطح وبذلك يؤدي إلى إنخفاض في درجات حريرتها (Degree of Freedom) مقارنة بحالتها قبل الأمتزاز , وكذلك فإن إنخفاض كل من الطاقة الحرة و الإنتروبي في وقت واحد يؤدي الى إنخفاض الإنتالبي (ΔH) تكون قيمة سالبة وعموماً فإن معظم عمليات الأمتزاز تكون باعثة للحرارة (Exothermic) , وهذا يوضح بالعلاقة الآتية (33):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots\dots (1-1)$$

يصنف الأمتزاز اعتماداً على نوع القوى الرابطة بين السطح الماز و المادة الممتزة الى نوعين :-

1- الأمتزاز الفيزيائي (physisorption)

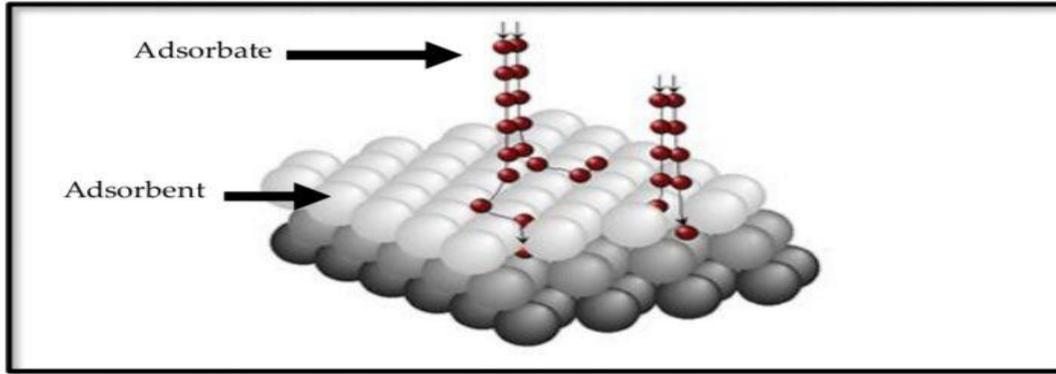
2- الأمتزاز الكيميائي (chemisorption)

1-8-1 الامتزاز الفيزيائي

(Physical Adsorption)

(Physisorption

ويطلق عليه بالامتزاز الطبيعي او امتزاز فاندر فالز (Adsorption Vander Waal) وهو عبارة عن قوى تجاذب طبيعية تحدث بين السطح الماز والذي يكون غير مشحون بسبب تشبع ذراتها الكترونيا , ولك نتيجة للاواصر التي ترتبط بها تلك الذرات مع الذرات المجاورة للمادة نفسها (34) . ان حرارة الامتزاز في هذا النوع تكون قليلة لكل مول واحد (Kcal/mole) وبالتالي فإن هذا النوع من الامتزاز يكون مستقرا فقط في درجات حرارة اقل من 150 درجة مئوية, يتميز هذا الامتزاز بتشكيل عدة طبقات جزيئية على سطح الامتزاز , طاقة التنشيط منخفضة مع الأخذ في الاعتبار أن عملية الامتزاز هنا عكسية , حيث يمكن فصل المادة الممتزة عن طريق رفع درجة الحرارة أو تقليل الضغط باعتدال كما موضح في الشكل (6-1) (35)



الشكل(6-1) : يوضح عملية الامتزاز الفيزيائي

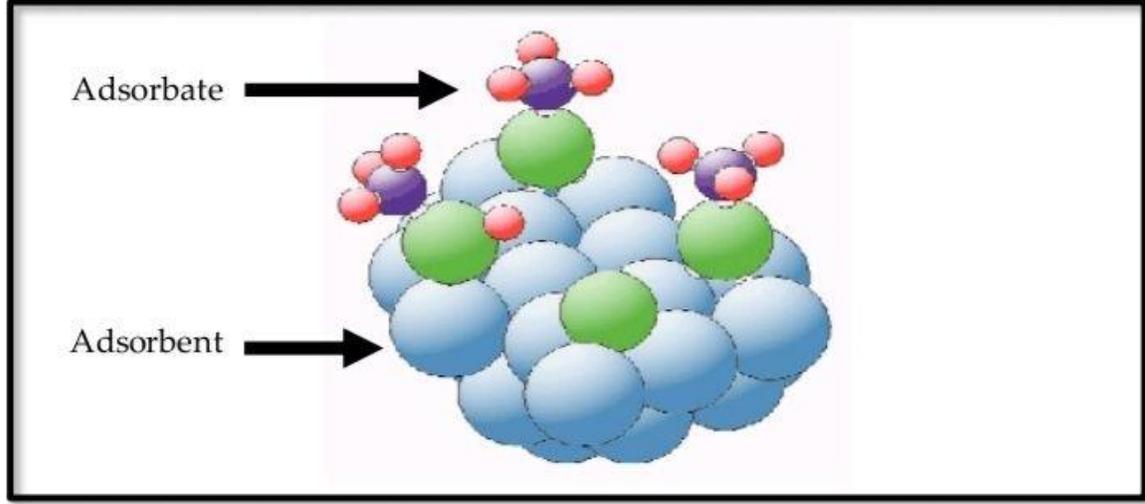
Chemical Adsorption

(2-7-1) الامتزاز الكيميائي

(Chemisorption)

يعرف الامتزاز الكيميائي بتكوين روابط كيميائية بين السطح الماز والجزيئات الممتزة عليه , ويرافقة تكوين طبقة احادية احادية الجزيئية على السطح الماز , كما موضح في الشكل (7-1). عملية الامتزاز هنا تكون غير عكسية , لفصل المادة الممتزة يحتاج الى ضغط عالي أو باستخدام طرق التحليل الكهربائي , يرتبط حدوث الامتزاز ونوع الامتزاز بدرجات الحرارة , كذلك يتميز الامتزاز

الكيميائي بتبادل الالكترونات بين السطح الماز والمادة الممتزة , قد يحدث الامتزاز الفيزيائي عند درجة حرارة منخفضة , يليه حدوث الامتزاز الكيميائي عند درجات حرارة عالية (36)



الشكل (7-1) : يوضح عملية الامتزاز الكيميائي

مقارنة بين عمليتي الامتزاز الفيزيائي و الكيميائي و الموضح بالجدول التالي (1-1). (37)

الامتزاز الكيميائي	الامتزاز الفيزيائي	ت
طبيعة القوى الرابطة هي الأواصر الكيميائية	طبيعة الرابطة هي قوى فاندر فالز Vander Waals Adsorption	1
حرارة الامتزاز أقل من 80KJ mol^{-1}	حرارة الامتزاز تكون أقل من 40KJ mol^{-1}	2
حدوث إنتقال الكتروني أو مشاركة بين المادة الممتزة و السطح الماز	لا يحدث مثل هذا الانتقال الالكتروني أو المشاركة الالكترونية	3
يحتاج الى طاقة تنشيط	لا يحتاج الى طاقة تنشيط	4
يؤدي هذا النوع من الامتزاز إلى تكوين طبقة جزيئية واحدة على السطح الماز و يطلق عليه حينئذ بالامتزاز احادي الجزيئية . Unimolecular Adsorption	يؤدي هذا النوع من الامتزاز إلى تكوين طبقات جزيئية عديدة على السطح الماز و يطلق عليه الامتزاز متعدد الجزيئات . Multi molecular Adsorption	5
يحدث الامتزاز الكيميائي في درجات حرارة عالية تزيد على درجة غليان المادة الممتزة	يحدث الامتزاز الفيزيائي في درجات حرارة تقترب او تقل من درجة غليان المادة الممتزة .	6
تكون العملية غير عكسية قد تؤدي إلى حصول تفاعل كيميائي	تكون العملية عكسية	7
تعتمد درجة الحرارة على طاقة التنشيط و عادة ما تكون عالية.	تعتمد درجة الحرارة على نقطة غليان المادة الممتزة و عادة تكون منخفضة.	8

(9-1) العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز

Factors Influencing of Adsorption Process

(1-9-1) المساحة السطحية للمادة المازة The Surface Area Of The Adsorbent

Material

تتميز المواد المازة بخصائص السطح مثل مساحة السطح و القطبية و المسامية العالية للسطح (38). يفضل مساحة كبيرة لتوفير سعة امتزاز كبيرة , ولكن إنشاء مساحة داخلية كبيرة في حجم محدود يؤدي حتما إلى ظهور أعداد كبيرة من المسام ذات الحجم الصغير بين أسطح الامتزاز . أن توزيع حجم المسام الصغيرة هو خاصية مهمة أخرى لتوصيف امتزاز المواد المازة (39) , أن المادة المازة ذات المساحة السطحية العالية تتطلب وقتاً أقل ليكون أفضل وقت عند الاتزان , إذ تتطلب إزالة الملوثات معالجة لفترة قصيرة , ومن ثم إزالة الملوثات (40) .

Value

(2-8-1) قيمة الأس الهيدروجيني

PH

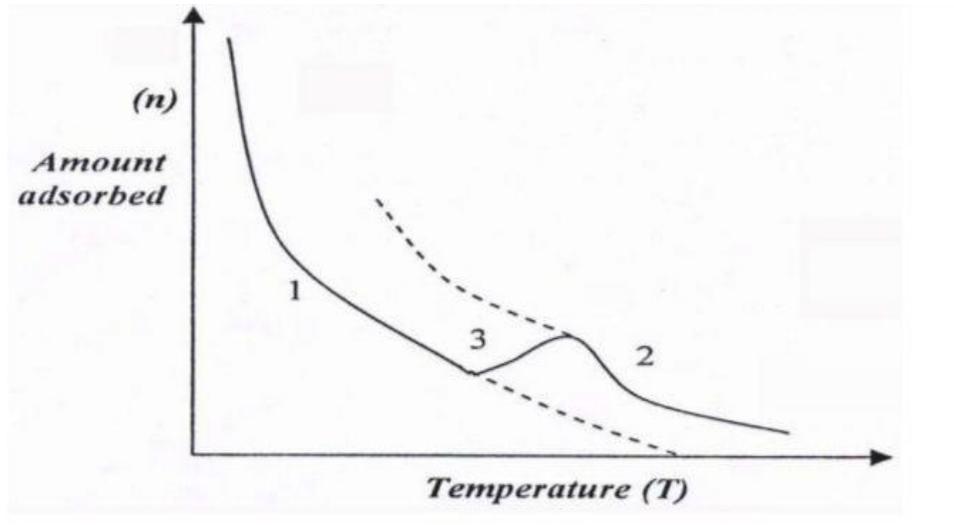
تأثير الرقم الهيدروجيني على امتزاز الاصبغ , أحد أهم العوامل التي تؤثر على عملية الامتزاز هو الرقم الهيدروجيني , لأنه يمكن أن يؤثر على شحنة امتزاز السطح و درجة التأين للمجاميع الوظيفية الممتزة , ويمكن أيضاً أن يؤثر على آلية الامتزاز (41) .

Temperature

(3-8-1) تأثير درجة الحرارة

Effect

أن لدرجة الحرارة تأثير دورا مهما في حدوث عملية الامتزاز ونوع الامتزاز اذ يمكن ان يحدث امتزاز فيزيائي في درجة حرارة واطئة يتبعه حدوث امتزاز كيميائي عند درجات الحرارة العالية . كما في حالة امتزاز الهيدروجين على سطح النيكل (42) , والذي هو موضح في الشكل (8-1)



الشكل (8-1): يوضح تحول الامتزاز من الفيزيائي الى الكيميائي عند ارتفاع درجات الحرارة. المنحني (1): نقصان الامتزاز الفيزيائي مع درجة الحرارة , المنحني (2): الامتزاز الكيميائي المنحني (3): يوضح منطقة التحول من الامتزاز الفيزيائي إلى الامتزاز الكيميائي.

Adsorbate

(4-8-1) تركيز المادة الممتزة

Concentration

بصورة عامة عندما يزداد تركيز المادة الممتزة فإن سعة الامتزاز تزداد إلى حدود معينة , ولكن في بعض الاحيان يقتصر الامتزاز على طبقة واحدة من الجزيئات الممتزة وأي زيادة في تركيز المادة الممتزة سوف لن يؤثر على عملية الامتزاز لان سطح المادة الممتزة يكون مغطى او مشبعاً كلياً بجزيئات المادة الممتزة ⁽⁴³⁾ بسبب التداخل الناتج عن طريق تشبع المواقع النشطة لمادة الامتزاز ⁽⁴⁴⁾ .

THE AIM OF THE RESEARCH

الهدف من البحث :

تحضير للعامل المساعد (او كسيد الكوبلت) وتكسير لصبغة المثل البرتقالي على السطح المائي بطريقة الامتزاز

الفصل الثاني

الجزء العملي

EXPERIMENTAL PART

Instruments 1_2 الاجهزة

Electric Sensitive Balance

1-ميزان كهربائي حساس

2-مسخن كهربائي مع محرك مغناطيسي

Hot Plate with Magnetic stirrer

Laboratory Oven

3-فرن كهربائي لتجفيف المواد الكيميائية

4-جهاز قياس طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR)

Fourier transform infrared (FTIR)spectra

5-مطياف الأشعة المرئية _ فوق البنفسجية (UV_ Visible)

UV_ Visible spectrophotometer

6-جهاز حمام مائي مزود بهزاز كهربائي ومتحكم بدرجة الحرارة

2-2 المواد الكيميائية المستعملة: Chemicals used

1_ كلوريد الكوبلت $CoCl_2$

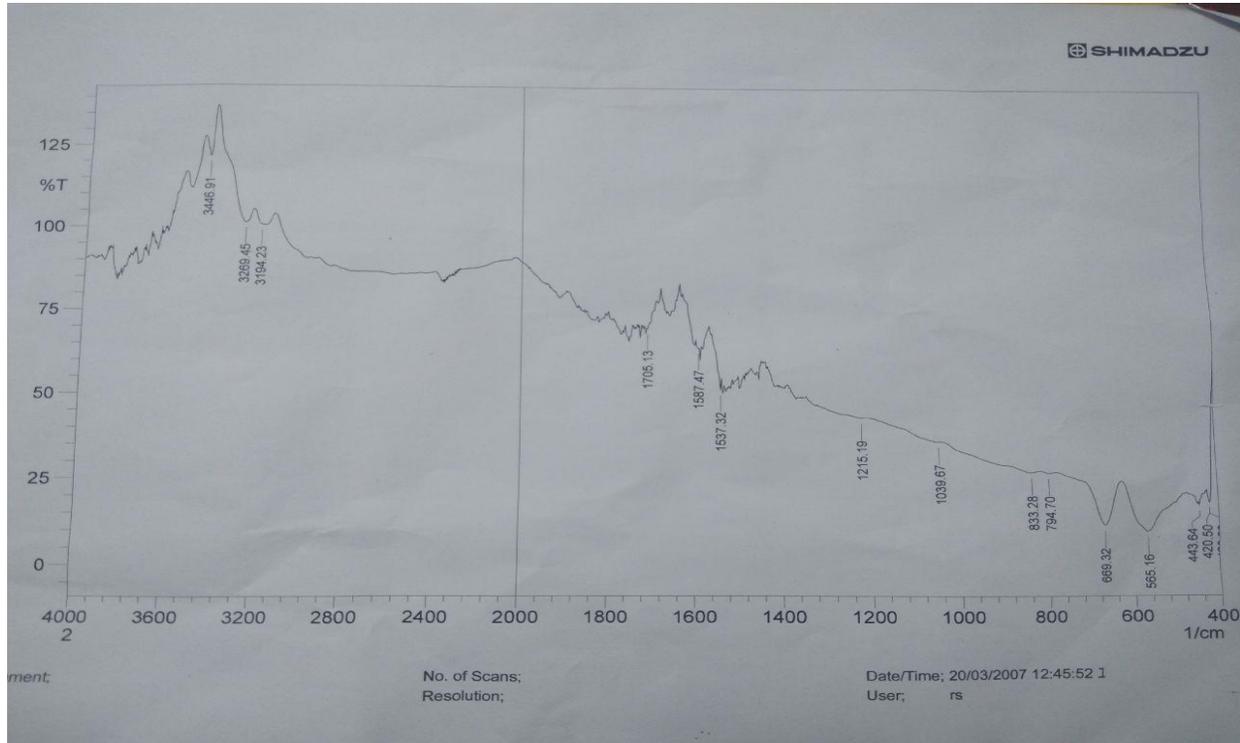
2_ حامض الأوكزاليك $C_2H_2O_4$

3_ صبغة المثيل البرتقالي Methyl orange

Preparation Of Nano Cobalt Oxide

3-2 تحضير اوكسيد الكوبلت النانوي

تم تحضير العامل المساعد عن طريق وزن (g1.622) من كلوريد الكوبلت واذابته في 100 مل ماء مقطر في بيكر . وتم وزن (g1.925) من حامض الاوكزاليك واذابته في 100 مل ماء مقطر في بيكر اخر . وتم وضع محرك مغناطيسي في بيكر حامض الاوكزاليك الذائب ووضعها على مسخن كهربائي وقياس درجة الحرارة بالمحرار الى ان تصبح 55 C°. تم إضافة كلوريد الكوبلت المحضر قطرة قطرة الى محلول حامض الاوكزاليك مع التحريك ولمدة ساعة . حيث تم فصل الراسب المتكون عن طريق الترشيح باستعمال ورقة الترشيح بعد ذلك تم غسل الراسب وتم تجفيفه بالفرن الكهربائي بدرجة (60) ولمدة ساعة . وقد تم أخذ طيف الاشعة تحت الحمراء لسطح اوكسيد الكوبلت النانوي . كما في الشكل (1-2)



الشكل (1-2): طيف FTIR لأوكسيد الكوبلت

Preparation of Standard Solution

4-2 تحضير المحاليل القياسية

تم تحضير محلول (Stock solution) لصبغة الميثيل البرتقالي بتركيز (100ppm) وذلك بإذابة وزن (0.1gm) في كمية من الماء المقطر (100ml) وتم تحضير محاليل مختلفة بتركيز مختلفة تتراوح بين (0.002,0.004,0.006,0.008,0.01) كما في الشكل (2-2) وتم قياس الطول الموجي (λ max) لأعظم امتصاص باستعمال الماء المقطر كمحلول مرجعي (Blank)

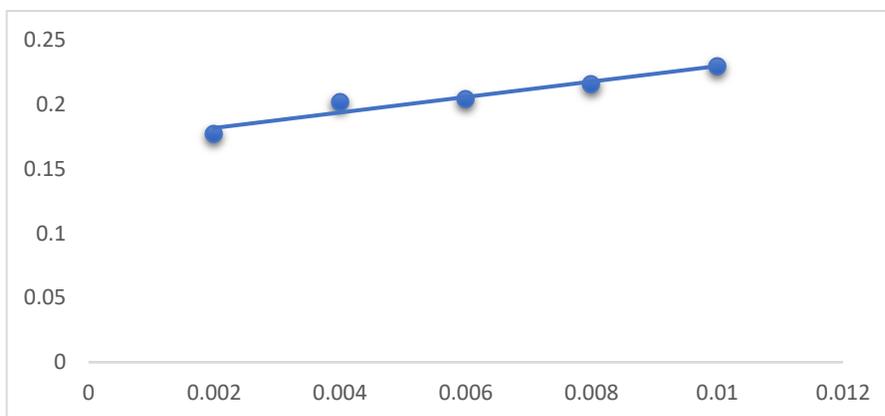


الشكل (2-2): يوضح التراكيز المختلفة من الصبغة

Determination of calibration curve

5-2 تحديد منحنى المعايرة

منحنى المعايرة يمثل العلاقة بين الامتصاص والتركيز تم تحديده من خلال خمسة تراكيز محضرة (0.002,0.004,0.006,0.008,0.01) من صبغة الميثيل البرتقالي , تم قياس امتصاص هذه التركيزات من اجل تعيين الطول الموجي الاعظم (λ max) للصبغة حيث ان (λ max = 627 nm) للصبغة , وبعد ذلك تم رسم المنحنى القياسي بين الامتصاصية والتركيز كما في الشكل (3-2)



الشكل (3-2) يوضح منحنى المعايرة بين الامتصاصية والتركيز لصبغة الميثيل البرتقالي

6-2-تأثير وزن العامل المساعد (اوأكسيد الكوبلت) في الإمتزاز :

Effect of the weight of the catalyst(cobalt oxide) on adsorption

لتحديد وزن المادة المازة الذي يعطي أعلى كمية امتزاز , تم أخذ اوزان مختلفة للسطح الماز هي : (0.05,0.1,0.15) غرام ووضعت مع (25)مل من محلول الصبغة وبتركيز (10)ppm , وتم وضعها في الحمام المائي المزود بهزاز وبدرجة (25) , وقيس لها الإمتصاص في أوقات مختلفة (15,30,45,60) دقيقة , وتم اختيار وزن السطح الماز الذي أعطى أكبر كمية إمتزاز وكانت قيمة (0.15) غرام .

7-2-دراسة تأثير درجات الحرارة المختلفة على عملية الامتزاز:

Study of different temperatures on the adsorption process

لغرض دراسة تأثير درجات الحرارة المختلفة في الامتزاز تم اخذ الوزن الامثل من العامل المساعد والذي هو (0.15) غرام ووضعت مع (25) مل من محلول الصبغة وبتركيز (10)ppm , وتم وضعها في الحمام المائي المزود بهزاز شكل (3-3) وبدرجات حرارة مختلفة (25,35,45) . وقيس لها الامتصاصية في اوقات مختلفة (15,30,45,60) دقيقة .



الشكل (2-4): جهاز الحمام المائي المزود بهزاز

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

RESULTS AND DISCUSSION

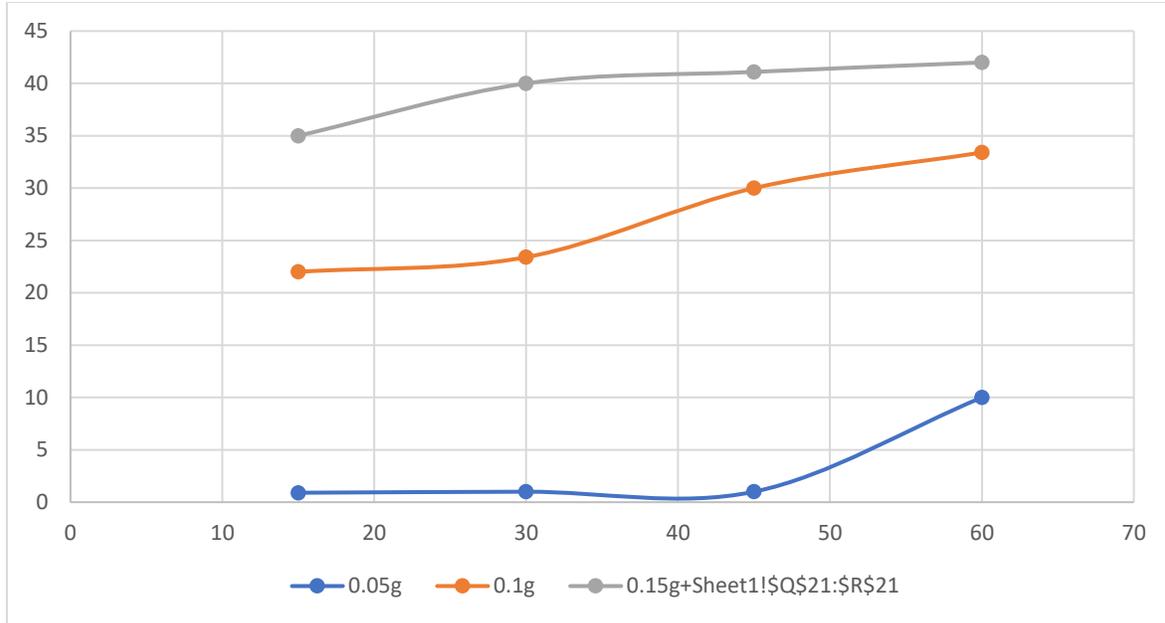
1_3 دراسة تأثير وزن اوكسيد الكوبلت على عملية الامتزاز:

Study of the effect of cobalt oxide weight on the adsorption process

لغرض دراسة تأثير كتلة السطح الماز (اوكسيد الكوبلت) على كفاءة عملية ازالة صبغة المثيل البرتقالي من المحلول المائي للصبغة تم استخدام كتل مختلفة من السطح الماز للإزالة الصبغة من المحلول المائي لها وبتركيز 10 (ppm). تمت عمية الأمتزاز بدرجة حرارة (25) مع التحريك المستمر ولمدة ساعة وتم متابعة النتائج من خلال قياس الامتصاصية للمحلول الرائق عند طول موجي مقدارة (627nm) وهو يمثل الطول الموجي الاعظم لصبغة المثيل البرتقالي وتم ادراج النتائج التي تم الحصول عليها من قياس الامتصاصية في الجدول (1-3) وتم رسم هذه النتائج في الشكل (1-3)

جدول (1_3): نتائج التجربة الاولى

Time	g 0.05	0.1 g	g 0.15
15	0.9	22	35
30	1	23.4	40
45	1	30	41.2
60	10	33.4	42



شكل (1-3) الرسم البياني للتجربة تأثير وزن اوكسيد الكوبلت على عملية الامتزاز

ومن اعلاه نجد ان كفاءة عملية الامتزاز تزداد مع زيادة كتلة السطح الماز والسبب يعزى الى زيادة عدد مواقع الامتزاز الفعالة المتاحة لامتزاز جزيئات الصبغة مع زيادة كتلة السطح الماز ولغاية كتلة مقدارها (0.15gm)

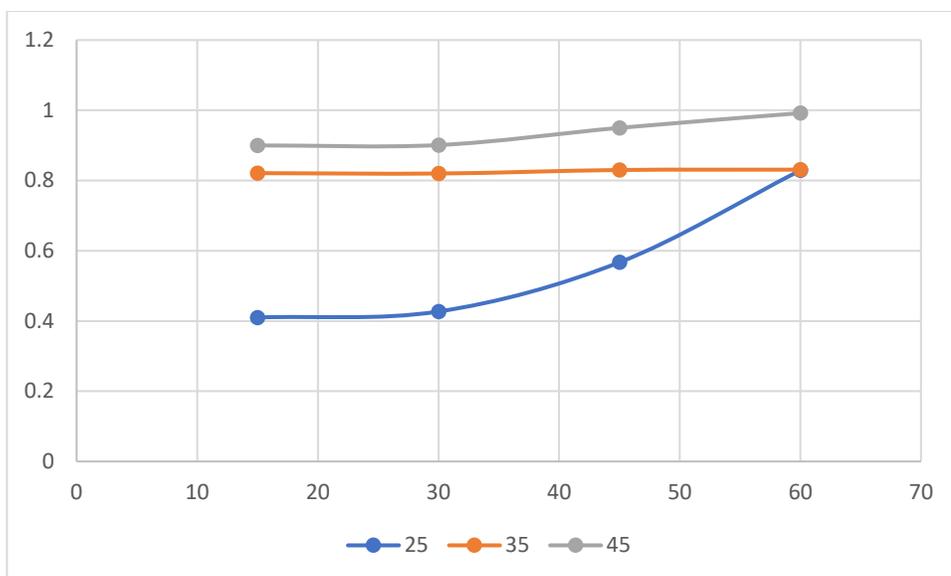
2-دراسة تأثير درجات الحرارة المختلفة على عملية الامتزاز :

Study the effect of different temperatures on the adsorption process

لغرض دراسة تأثير درجات الحرارة المختلفة على كفاءة عملية ازالة صبغة الميثيل البرتقالي من المحلول المائي للصبغة تم استخدام الوزن الامثل الذي حصلنا عليه من التجربة الاولى والذي هو (0.15g) من السطح الماز للإزالة الصبغة من المحلول المائي لها وتركيز (10ppm) . تمت عملية الامتزاز بدرجات حرارة مختلفة (25,35,45) مع التحريك المستمر ولمدة ساعة وتم متابعة النتائج من خلال قياس الامتصاصية للمحلول الرائق عند طول موجي مقدارة (627nm) وهو يمثل الطول الموجي الأعظم لصبغة الميثيل البرتقالي وتم ادراج النتائج التي تم الحصول عليها من قياس الامتصاصية في الجدول (2-3) وتم رسم هذه النتائج في الشكل (2-3)

جدول (2-3): نتائج الامتصاصية التجربة الثانية دراسة تأثير درجات الحرارة المختلفة على عملية الامتزاز

Time	25	35	45
15	0.41	0.821	0.900
30	0.427	0.82	0.901
45	0.567	0.83	0.95
60	0.829	0.831	

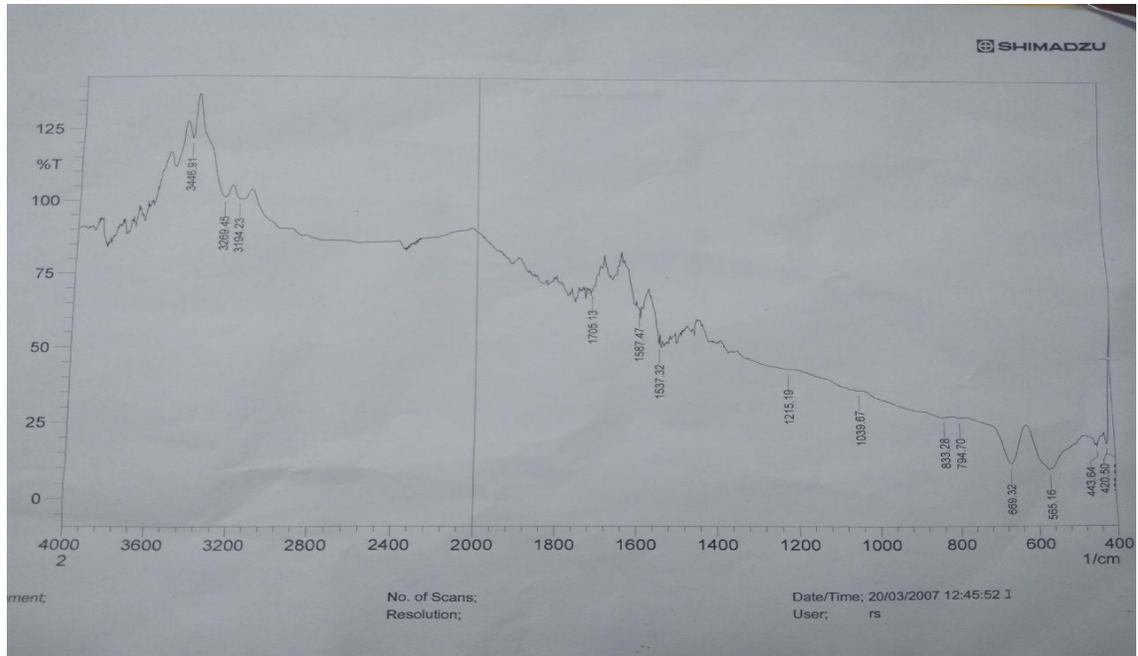


شكل (2-3): الرسم البياني للتجربة دراسة تأثير درجات الحرارة المختلفة على عملية الامتزاز

النتائج التي توضح تأثير درجة الحرارة على كفاءة عملية ازالة الصبغة ب امتزاز على سطح اوكسيد الكوبلت مدرجة في الجدول (2-3) وتم رسمها في الشكل (2-3) من هذه النتائج يتضح لنا ان كفاءة عملية الامتزاز لجزيئات الصبغة على سطح اوكسيد الكوبلت تقل بارتفاع درجات الحرارة . وقد يكون ذلك ناتج عن كون الامتزاز هنا من النوع الفيزيائي , حيث أن رفع درجة الحرارة يؤدي الى زيادة الطاقة الحركية لجزيئات الصبغة وبالتالي هروبها من السطح الماز

3-3- أطياف الأشعة تحت الحمراء

تعد دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء من الطرائق المهمة في تشخيص حزم الامتصاص الناتجة من المجاميع الفعالة والتي توجد ضمن الصيغة التركيبية للمركبات المحضرة⁽⁴⁵⁾, وان الاختلاف في شدة مواقع حزم الامتصاص الرئيسية يعد مؤشراً على حدوث التفاعل وتكوين الناتج المطلوب . سجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء للعامل المساعد المحضر (اوكسيد الكوبلت النانوي) ضمن المدى (400_4000 cm⁻¹)



الشكل (3-3): طيف (FTIR) لأوكسيد الكوبلت

تظهر أطياف للعينة المودعة كهربائياً في الشكل (3-3) أربعة نطاقات , ونطاقاً امتصاص عند 3347 و 1640 سم والتي تنتمي الى جزيئات الماء الممتصة . علاوة على ذلك هناك شريطان محددان يتم إنتاجهما من اهتزازات تمدد رابطة الكوبلت و الاوكسجين . الأول على ارتفاع 680 سم وهو ناتج عن اهتزازات روابط $\text{Co(III)}_2\text{O}_3$.

ايضاً الثاني يبلغ ارتفاعه 558 سم ويتعلق بتمدد Co_2O_3 (47,46) تدعم النطاقات المميزة تكوين ملرحة Co_3O_4 .

المصادر

References:

- 1-R.Feynman "There plenty of room at the bottom Pasadena , 29.December (1959)
- 2-N. Taniguchi " On the basic concept of Nanotechnology ". Proc. Int Conf . Proc. Engng Tokyo , part II, Jap. Soc. Precision Engng . (1974) side from [25]
- 3-محمد صبحي المعمار " ثقافة تكنولوجيا النانو " مؤسسة الوحدة للصحافة والطباعة والنشر دمشق – سوريا (, 27 تموز) 2010
- 4-K. E. Drexler " Engines of Creation the coming Era of Nanotechnology " Anchor Books ,(1986) .
- 5-محمود محمد سليم صالح , " تقنية النانو وعصر علمي جديد " , جامعة الملك السعود , 2009 نيسان 13
- 6-F. Torney , B. Trewyn, V. Lin, and K.Wang, "Mesoporous Silica Nano particles Deliver DNA and Chemicals into Plants." Nature Nanotechnology , 2 , P 295 (2007) .
- 7-J.J. Ramsden " What is Nanotechnology? " Nanotechnology Perceptions, 1, P 3 (2005) .
- 8-D. Vollath, "Nanomaterials an introduction to synthesis, properties and application," Environ. Eng. Manag. J., vol. 7, no. 6, pp. 865–870, 2008.
- 9-N. Abid et al., "Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review," Adv. Colloid Interface Sci., vol. 300, p102597 ., 2022.
- 10-D. Rathjen, L. Read, P. Binks, and B. Cornell , " Nanotechnology ," st ed ,Australian , P. 8 (2005) .
- 11-T. Hillie , M. Munasinghe , M. Hlope and Y. Deraniyagala , " Nano

technology Water and Development " , Journal of Infectious Diseases ,
187, P. 19, (2003)

12 S. Suresh, "Semiconductor nanomaterials, methods and applications: a
review," *Nanosci. Nanotechnol*, vol. 3, no. 3, pp. 62–74, 2013.

13- Arti, "Introduction to Nanomaterials," *Nanotechnology*, no. November ,
pp. 1–10, 2020, doi: 10.1201/9781003082859-1.

14-Ledo- Suárez A., Rodriguez-Sánchez,L.,Blanco , M ,C., & L ópez-Quinten a
M .A.(2006).Electrochemical synthesis and stabilization of cobalt nanoparticales
physica status solidi (a),203(6),1234_1240.

15-Lu, Z., Rong , K., Li, J.,Y ang, H., & Chen, R. (2013). Size_dependent
antibacterial activities of silver nanoparticales against oral anaerobic pathogenic
bacteria. *Journal of Materials Science Materials in Medicine*, 24(6), 1465_1471.

16-Chattoadhyay, D ash, S., K., Tripathy, S., D as, B., Mandal, D ., Pramanik,
P., & Roy, S, (2015). Toxicity of cobalt oxide nanoparticales to normal cells, an
in vitro and in vivo study. *chemi _ biological interactions*, 226, 58-71.

17-Aibanese, A., Tang, P. S., & Chan, W, C. (2012). The effect of nanoparticle
size, shape, and surface chemistry on biological systems *A nnu al review of
biomedical engineering*, 14, 1_16.

19-Sinko, K., Szabo, G., & Zrinyi, M, (2011) _phase synthesis of cobalt oxide
nanobarticales *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 11(5), 4127 _4135.

20-Giri, M., Singh, D. E. V. E. N. D. E. R. Liiquid, Lal, J. A. W. A. H. A. R.,
Jaggi, N ,.

Singh, N., & Jaiswal, R. M. P. (2012). Absorption and fluorescence spectra of
methyl orange in aqueous solutions. *Atti Fond. Giorgio Ronchi Anno Lxvii*, 2,
255.

21-Van der Zee, F. P., & Villaverde, S. (2005). Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes—a short review of bioreactor studies. *Water research*, 39, (8)

1425-1440

22- بلال عبد الوهاب الرفاعي . (2016). كيمياء وتقنيات الصباغة و الطباعة النسيجية . الجزء الأول . تم النشر بواسطة الكيمياء .

23-S Jabbar Al-Taweel, S. (2007). A study of Adsorption of Theobromine from Aqueous Solution on Attapulgate and Bentonite. *journal of al-qadisiyah for pure science (quarterly)*, 7(1), 215-230.

24-ضياء عبد المحسن حسن . (2008) . تحضير وتشخيص طيفي لصبغة أزو مشتقة من 4-Amino Acetophenon وتحضير معقدها مع الحديد.مجلة التربية والعلم, 21(31).

25-ذنون محمد عزيز بيربادي.(1990).كيمياء اللواصق والأصباغ والأظلية البوليمرية.جامعة بغداد ,

26-A.A. Aljanabi, W.N. Hussein, W.N., Abbas. K.K .(2021). Performance of Ketonz as A Corrosion Inhibitor for Aluminum in 18% Hydrochloric Acid Solution. To be published in *Journl of Engineering Science and Technology*, 16

27-Obot, I. B., & Obi-Egbedi, N. O. (2010). Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid solution by ketoconazole: experimental and theoretical investigation. *Corrosion Science*, 52(1), 198-204.

28-Rosenkranz, H. S., & Klopman, G. (1989). Structural basis of the mutagenicity of phenylazoaniline dyes. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology* 221, (3), 217-234.

29-Abid, M. F., Abdulrahman, A. A., & Hamza, N. H .(2014) .Hydrodynamic and kinetic study of a hybrid detoxification process with zero liquid discharge system in an industrial wastewater treatment. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 12(1), 1-16.

30-Dash, J. G. (2012). Films on solid surfaces: the physics and chemistry of physical adsorption. Elsevier.

31-Zhang, X., Li, A., Jiang, Z., & Zhang, Q. (2006). Adsorption of dyes and phenol from water on resin adsorbents: effect of adsorbate size and pore size distribution. *Journal of hazardous materials*, 137(2), 1115-1122.

32-Dąbrowski, A. (2001). Adsorption—from theory to practice. *Advances in colloid and interface science*, 93(1-3), 135-224

33-Shaw, D. J. (1980). Introduction to colloid and surface chemistry. Butterworths.

34-Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical engineering journal*, 70(2), 115-124.

35-Liu, Y., & Liu, Y. J. (2008). Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and purification technology*, 61229 (3)-242.

36Allen, S. J., & Koumanova, B. (2005). Decolourisation of water/wastewater using adsorption. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 40(3), 175-192.

37-Kibrahim, H., Muneer, A. A., & TKreem, E. (2018). Effective Adsorption of Azure B Dye from Aqueous Solution Using Snail Shell Powder. *Journal of Biochemical Technology*, 9(3), 39-44.

38-Mangun, C. L., Benak, K. R., Economy, J., & Foster, K. L. (2001). Surface chemistry, pore sizes and adsorption properties of activated carbon fibers and precursors treated with ammonia. *Carbon*, 39(12), 1809-1820.

39-Dave, P. N., Subrahmanyam, N., & Sharma, S. (2009). Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from aqueous solution by use of activated charcoal.

40-de la Llave, E., & Scherlis, D. A. (2010). Selenium-based selfassembled monolayers: The nature of adsorbate– surface interactions. *Langmuir*, 26(1), 173-178.

41-Muneer, A., & Noor, A. (2017). Removal of Remazol Brilliant Blue from Aqueous Solution by Iraqi Porcelanite rocks .*International Journal of Chem Tech Research*, 9, 731-738

.42- Edokpayi, J. N., Odiyo, J. O., Popoola, E. O., Alayande, O. S .,Msagati, T. A. (2015). Synthesis and characterization of biopolymeric chitosan derived from land snail shells and its potential for Pb²⁺ removal from aqueous solution. *Materials* , 8(12), 8630-8640.

43-Al-Shimmery ,B., (2012). The study of using Banana pseudo stem fibers to remove some dyes of polluted water. *Kufa Journal for Agricultural Sciences*, 4(1).

44-Iftekhar, S., Ramasamy, D. L., Srivastava, V., Asif, M. B., & Sillanpää, M . .(2018)Understanding the factors affecting the adsorption of Lanthanum using different adsorbents: a critical review. *Chemosphere*, 204, 413-430.

45-McMahon Portable and Miniaturized Instrumentation: A Guide to Laboratory Instruments (pp. 9-15). Wiley

46-C. -W .Tang, C. -B Wang, S. -H Chien, Characterization of cobalt oxides studied by FT_IR, Raman, TPR and TG-MS, *Thermochimica Acta* **473**(1-2)(2008)68-73.

47-Q .Yang, Z. Lu, Z. Chang, W. Zhu, J. Sun, J. Liu, X. Sun, X. Duan, Hierarchical Co₃O₄ nanosheet @ nanowire arrays with enhanced pseudocapacitive performance, *RSC Advances* 2(4)(2012)1663_1668.